



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 41 393 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 41 393.5
㉑ Anmeldetag: 23. 8. 2000
㉒ Offenlegungstag: 7. 3. 2002

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 J 3/03
C 08 K 5/101
C 08 K 5/103
C 08 L 33/08
C 09 D 5/04
C 08 F 2/22

DE 100 41 393 A 1

⑦① Anmelder:
Stockhausen GmbH & Co. KG, 47805 Krefeld, DE

⑦④ Vertreter:
Kutzenberger & Wolff, 50668 Köln

⑦② Erfinder:
Diener, Bernd, 47807 Krefeld, DE; Gehler, Veronika,
47809 Krefeld, DE; Küster, Erich, 47803 Krefeld, DE;
Roulands, Daniel, 47807 Krefeld, DE; Werhahn,
Dieter, 47877 Willich, DE

⑥⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	43 13 085 A1
DE	41 41 981 A1
DE	41 11 334 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen mit verbesserter Umweltverträglichkeit**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen, bestehend aus einer kontinuierlichen organischen Phase und darin fein verteilten wasserlöslichen Polymerisaten, wobei diese einen Restmonomerengehalt von kleiner 1000 ppm aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen und deren Verwendung als Flockungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Zusatz zu Pflanzenschutz- und Erosionsschutzmitteln.

DE 100 41 393 A 1

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen bestehend aus einer kontinuierlichen organischen Phase und darin fein verteilten wasserlöslichen Polymerisaten, wobei diese einen Restmonomergehalt von kleiner 1.000 ppm aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft desweiteren ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen und deren Verwendung als Flockungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Zusatz zu Pflanzenschutz- und Erosionsschutzmitteln.
- [0002] Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen enthaltend wasserlösliche Homo- und Copolymere finden bereits heute eine breite Verwendung, beispielsweise als Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen, insbesondere bei der Wasser- und Prozeßwasseraufbereitung bzw. Abwasserreinigung, bei der Rohstoffgewinnung, vorzugsweise von Kohle, Aluminium und Erdöl oder als Hilfsmittel bei der Papierherstellung und in der Zuckerindustrie. Da diese Polymerdispersionen in bestimmten Anwendungsbereichen, beispielsweise bei der Verwendung als Zusatz in Pflanzenschutz- oder in Erosionsschutzmitteln, häufig in der freien Natur verwendet werden, kommt den toxikologischen Eigenschaften solcher Dispersionen eine immer größere Bedeutung zu, denen die Produkte gemäß dem Stand der Technik oftmals nicht gerecht werden.
- [0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu Produkten gemäß dem Stand der Technik umweltverträglicher sind und beispielsweise als Flockungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Zusatz zu Erosions- und Pflanzenschutzmitteln oder zusammen mit anderen biologisch wirksamen Stoffen eingesetzt werden können.
- [0004] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen gelöst, die aus einer kontinuierlichen, mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Phase und darin fein verteilten wasserlöslichen Polymerisaten und gegebenenfalls Hilfsstoffen bestehen, wobei die Polymerdispersionen einen Restmonomergehalt von kleiner 1.000 ppm, vorzugsweise von kleiner 500 ppm und besonders bevorzugt von kleiner 300 ppm, aufweisen.
- [0005] Eine Wasser-in-Öl-Polymerdispersion im Sinne der Erfindung umfaßt sowohl eine Polymeremulsion als auch eine Polymersuspension, wie sie z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1988, Vol. A11, Seite 254 beschrieben sind, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.
- [0006] Als Restmonomere im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die in eine Polymerisationsreaktion eingesetzten und während der Polymerisation nicht umgesetzten Monomere verstanden, die somit nach der Polymerisation in der Polymerdispersion chemisch unverändert enthalten sind.
- [0007] Bei den in den erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen enthaltenen Polymerisaten handelt es sich um eine Klasse von Produkten, die vorzugsweise durch Umkehrphasen-Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Dabei erzeugt man in einer kontinuierlichen, mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Phase unter Zusatz von Wasser-in-Öl-Emulgatoren fein verteilte wasserlösliche Polymerisate.
- [0008] Zur Herstellung der Polymerisate werden die Monomere der organischen Phase als Monomerenlösung, bestehend aus Wasser und geeigneten Monomere zugesetzt. Erfindungsgemäß enthält die wäßrige Monomerenlösung wenigstens ein polymerisierbares, hydrophiles Monomer. Diese kann aber auch aus einer Mischung von zwei oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der hydrophilen Monomere bestehen.
- [0009] Hydrophile, vorzugsweise wasserlösliche Monomere sind beispielsweise
- olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Glutaconsäure, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid und die wasserlöslichen Salze derselben,
 - olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren, insbesondere aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren, wie etwa Vinyfsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, insbesondere Acryl- und Methacrylsulfonsäuren, wie etwa Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) und die wasserlöslichen Salze derselben, und
 - wasserlösliche beziehungsweise wasserdispergierbare Derivate der Acryl- und Methacrylsäuren, insbesondere Acrylamid, Methacrylamid, n-alkylsubstituierte Acrylamide, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, einem C₁-C₄-Alkyl(meth)acrylat und Vinylacetat.
- [0010] Bevorzugt enthält die Monomerenlösung als Monomere Acrylsäure und/oder ein Acrylsäurederivat, besonders bevorzugt mindestens ein Salz der Acrylsäure und/oder Acrylamid und ganz besonders bevorzugt eine Mischung aus Acrylsäure, mindestens einem Salz der Acrylsäure, Acrylamid und einem Salz der 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure.
- [0011] Zur Herstellung der monomerenhaltigen Wasser-in-Öl-Emulsion wird die Monomerenlösung einer organischen Phase zugesetzt, die einen Wasser-in-Öl-Emulgator enthält. Als organische Phase können prinzipiell alle dem Fachmann für eine Umkehr-Emulsionspolymerisation bekannten Substanzen, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, verwendet werden.
- [0012] In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung werden als organische Phase Fettsäureester verwendet. Besonders bevorzugt werden Ester von linearen gesättigten bzw. ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Fettsäuren mit einer Alkylkettenlänge von mehr als 11 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, mit Alkoholen verwendet. Als Alkoholkomponente werden vorzugsweise kurzkettige Alkohole, bevorzugt C₁-C₄-Alkohole, verwendet. Ebenfalls bevorzugt werden höhere, einmal verzweigte Alkohole eingesetzt, die vorzugsweise durch eine Guerbet-synthese hergestellt werden. Durch Verwendung dieser Substanzen werden Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen erhalten, die eine sehr geringe Daphnientoxizität, gemessen nach der OECD Richtlinie 202, aufweisen.
- [0013] Die Fettsäureester werden alleine oder bevorzugt in Mischung mit einem Kohlenwasserstoff oder einem Ge-

misch aus Kohlenwasserstoffen eingesetzt, wobei der Kohlenwasserstoff oder das Gemisch aus Kohlenwasserstoffen einen Siedepunkt von weniger als 200°C aufweisen. Ganz besonders bevorzugt werden zu diesem Zweck sogenannte Weiße aus der Erdöldestillation oder Ligroin mit einem Siedebereich von 150–200°C verwendet.

[0014] Vorzugsweise wird die organische Phase in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Dispersion, eingesetzt.

[0015] Als Emulgator werden der organischen Phase 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Dispersion, mindestens eines öllöslichen Emulgators zugegeben. Vorzugsweise werden W/O-Emulgatoren verwendet. Besonders bevorzugt werden Sorbitanester, Phthalsäureester, Fettsäureglyceride und ethoxylierte Derivate derselben in Kombination mit W/O-Emulgatoren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden polymere Emulgatoren mit dem Handelsnamen Hypermer® (ICI, London, England) verwendet.

[0016] Nach Abschluß der Polymerisation wird der Polymerdispersion vorzugsweise ein Restmonomerenvernichter zugesetzt. Der Zusatz wird so bemessen, daß der Gehalt an Restmonomeren in der resultierenden Wasser-in-Öl-Polymerdispersion kleiner als 1.000 ppm, vorzugsweise kleiner als 500 ppm und besonders bevorzugt kleiner als 300 ppm ist.

[0017] Restmonomerenvernichter im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substanzen, die polymerisierbare Monomere durch eine chemische Reaktion derart modifizieren, daß sie nicht mehr polymerisierbar sind, so daß sie im Sinne der vorliegenden Erfindung keine Monomere mehr sind. Zu diesem Zweck können Substanzen verwendet werden, die mit der in den Monomeren vorhandenen Doppelbindung reagieren und/oder Substanzen, die eine weitergehende Polymerisation einleiten können.

[0018] Als Restmonomerenvernichter, die mit der Doppelbindung reagieren, können z. B. Reduktionsmittel verwendet werden, vorzugsweise

- Substanzen aus der Gruppe der sauren und neutralen Salze der vom Schwefel abgeleiteten Säuren mit einer Oxidationszahl kleiner als VI, bevorzugt Natriumdithionit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit oder Natriumdisulfit, und/oder
- Substanzen mit einer Schwefelwasserstoffgruppe, vorzugsweise Natriumhydrogensulfid oder Verbindungen aus der Gruppe der Thiole, bevorzugt Merkaptoethanol, Dodecylmercaptan, Thiopropionsäure oder Salze der Thiopropionsäure oder Thiopropansulfonsäure oder Salze der Thiopropansulfonsäure, und/oder
- Substanzen aus der Gruppe der Amine, bevorzugt aus der Gruppe der Amine mit niedriger Flüchtigkeit, vorzugsweise Diisopropanolamin oder Aminoethylethanolamin, und/oder
- Substanzen aus der Gruppe, die aus Bunesalzen, Formamidinsulfinsäure, Schwefeldioxid, wäßrigen und organischen Lösungen von Schwefeldioxid oder Thioharnstoff.

[0019] Der Fachmann erkennt, daß auch eine Mischung von mindestens zwei Restmonomerenvernichtern aus einer oder mehreren Gruppen eingesetzt werden kann.

[0020] Zur Reduzierung des Restmonomerengehaltes durch eine erneut eingeleitete Polymerisation können die oben genannten Reduktionsmittel allein oder in Kombination mit Oxidationsmitteln, vorzugsweise Substanzen aus der Gruppe der Peroxodisulfate oder Hydroperoxide, bevorzugt Wasserstoffperoxid, verwendet werden. Desweiteren eignen sich Verbindungen, die bei erhöhter Temperatur in Radikale zerfallen, wie vorzugsweise Substanzen aus der Gruppe der Azoverbindungen, Peroxide oder Peroxodisulfate.

[0021] Vorzugsweise werden der Polymerdispersion 100 bis 20.000 ppm, bevorzugt 200 bis 5.000 ppm und besonders bevorzugt 500 bis 3.000 an Restmonomerenvernichtern zugesetzt.

[0022] Abschließend wird der Wasser-in-Öl-Polymerdispersion ein als Aktivator oder Inverter bezeichneter Öl-in-Wasser-Emulgator in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Emulsion, zugegeben. Vorzugsweise werden als Inverter ethoxylierte Fettalkohole eingesetzt, bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole, die aus linearen und/oder verzweigten Fettalkoholen mit einer Alkylkettenlänge von mehr als 11 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Ebenfalls bevorzugt werden Ethoxylierungsprodukte von hochverzweigten Alkoholen, die durch Oxosynthese zugänglich sind, wie vorzugsweise Isotridecylalkohol, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Inverter ein Ethoxylierungsprodukt von höheren, einmal verzweigten Alkoholen verwendet, die durch Guerbet-Synthese erhältlich sind.

[0023] Die erfindungsgemäße Wasser-in-Öl-Polymerdispersion enthält vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, an wasserlöslichen Polymerteilchen.

[0024] Die Polymerteilchen weisen vorzugsweise eine Partikelgröße von weniger als 2 µm, und besonders bevorzugt eine Partikelgröße von weniger als 1 µm auf.

[0025] Die erfindungsgemäßen, wasserlöslichen Polymere enthaltenden, Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen zeichnen sich gegenüber solchen nach dem Stand der Technik durch eine verbesserte Umweltverträglichkeit, insbesondere durch eine geringere Toxizität gegenüber Mikroorganismen aus. Insbesondere weisen sie einen nach dem Algentest gemäß der OECD Richtlinie 201 bestimmten EC₅₀-Wert von über 10 mg/l auf. Daneben werden auch im Daphnientest gemäß der OECD Richtlinie 202 teilweise EC₅₀-Werte von über 10 mg/l erhalten, so daß die erfindungsgemäßen Dispersionen nach europäischem Recht lediglich als "schädlich für Wasserorganismen" eingestuft werden. Eine Kennzeichnungspflicht mit dem Gefahrensymbol "N" entfällt.

[0026] Durch diese verbesserte Umweltverträglichkeit sind die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen aus ökologischen Gesichtspunkten besonders für einen Einsatz in der freien Natur geeignet.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen durch Umkehrphasen-Emulsionspolymerisation, vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Fettsäureester als organische Phase, wobei der Polymerdispersion nach der Polymerisation ein Restmonomerenvernichter zugesetzt wird.

[0028] Die Polymerisation wird durch Zugabe der dem Fachmann bekannten Polymerisationsinitiatoren gestartet. Vorzugsweise werden hierzu Azoverbindungen, Peroxidverbindungen oder Redoxkatalysatoren, jeweils alleine oder in Mischung miteinander, in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Monomerenlösung, verwendet.

[0029] Die Polymerisation wird adiabatisch, isotherm oder als Kombination eines adiabatischen und isothermen Verfahrens durchgeführt.

[0030] Bei der isothermen Prozeßführung wird die Polymerisation bei einer bestimmten Temperatur unter vermindertem Druck gestartet, wie beispielsweise in der EP 228 397 B1 beschrieben. Diese Schrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung. Der verminderte Druck wird dabei so eingestellt, daß durch die entstehende Polymerisationswärme flüchtige Stoffe, wie Wasser und Bestandteile der organischen Phase, abdestillieren und die Temperatur nahezu konstant gehalten werden kann. Das Ende der Polymerisation ist dadurch charakterisiert, daß kein Destillat mehr übergeht. Nach der Polymerisation werden erfindungsgemäß der Polymerdispersion die o. g. Restmonomerenvernichter zugesetzt. Da die Polymerdispersion nach dem Ende der Reaktion sauerstofffrei ist, verläuft die Reduzierung der Menge an Restmonomeren nach Zusatz der Restmonomerenvernichter bei diesem Verfahren besonders effektiv. Vorzugsweise werden 100 bis 20.000 ppm, bevorzugt 200 bis 5.000 ppm und besonders bevorzugt 500 bis 3.000 ppm, bezogen auf die Dispersion, an Restmonomerenvernichter eingesetzt.

[0031] Analog zu dem isothermen Verfahren wird der adiabatische Prozeß bei einer bestimmten Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C, vorzugsweise von 0 bis 25°C, gestartet. Die Polymerisation wird jedoch bei Atmosphärendruck ohne äußere Wärmezufuhr durchgeführt, bis durch die Polymerisationswärme eine vom Gehalt der Dispersion an polymerisierbarer Substanz abhängige, maximale Endtemperatur der Dispersion erreicht wird. Nach dem Ende der Polymerisation erfolgt eine Abkühlung der Reaktionsmischung, in deren Verlauf der Restmonomerenvernichter zugesetzt wird. Da bei dieser Prozeßführung keine sauerstofffreie Dispersionen erhalten werden, müssen größere Mengen an Restmonomerenvernichter eingesetzt werden. Vorzugsweise werden bei dieser Prozeßführung 100 bis 20.000 ppm, bevorzugt 500 bis 5.000 ppm, an Restmonomerenvernichter eingesetzt.

[0032] Die Polymerisation kann desweiteren als Kombination eines isothermen und adiabatischen Prozeßteils durchgeführt werden. Ein solcher Prozeß wird vorzugsweise zunächst isotherm geführt. Zu einem vorher bestimmten Zeitpunkt wird die Apparatur mit Inertgas belüftet und die Polymerisation bis zu einer bestimmten Endtemperatur adiabatisch weiter geführt. Daran anschließend wird der Ansatz bei vermindertem Druck unter Destillation bis auf eine vorgewählte Temperatur abgekühlt. Durch diese Verfahrensführung wird eine sauerstofffreie Polymerdispersion erhalten, so daß die Reduzierung der Menge an Restmonomeren nach Zusatz der Restmonomerenvernichter besonders effektiv verläuft. Vorzugsweise werden 100 bis 20.000 ppm, bevorzugt 200 bis 5.000 ppm und besonders bevorzugt 500 bis 3.000 ppm, bezogen auf die Dispersion, an Restmonomerenvernichter eingesetzt.

[0033] Abschließend wird der Dispersion ein auch als Aktivator oder Inverter bezeichneter Ö/W-Emulgator in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Dispersion, zugegeben. Als Inverter werden vorzugsweise ethoxylierte Fettalkohole eingesetzt, bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole, die aus linearen und/oder verzweigten Fettalkoholen mit einer Alkylkettenlänge von mehr als 11 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Ebenfalls bevorzugt werden Ethoxylierungsprodukte von hochverzweigten Alkoholen, die durch Oxosynthese zugänglich sind, wie vorzugsweise Isotridecylalkohol, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Inverter ein Ethoxylierungsprodukt von höheren, einmal verzweigten Alkoholen verwendet, die durch Guerbet-synthese zugänglich sind.

[0034] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können im Vergleich zu den Verfahren nach dem Stand der Technik umweltverträglichere, wasserlösliche Polymere enthaltende Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen hergestellt werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Polymerdispersionen erhalten, die EC₅₀-Werte nach dem Algentest gemäß der OECD Richtlinie 201 von über 10 mg/l, aufweisen. Teilweise werden auch im Daphnientest gemäß der OECD Richtlinie 202 EC₅₀-Werte von über 10 mg/l erhalten, so daß die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen nach europäischen Recht lediglich als "schädlich für Wasserorganismen" eingestuft werden und eine Kennzeichnungspflicht mit dem Gefahrensymbol "N" entfällt.

[0035] Die erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen können für zahlreiche Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Vorzugsweise finden sie als Flockungshilfsmittel Verwendung, besonders bevorzugt bei der Eisenabtrennung im Bayer-Prozeß, im Bergbau bei der Aufarbeitung von Kohle und Erz und in der Zuckerindustrie. Ebenfalls besonders bevorzugt können sie als Flockungshilfsmittel bei der Abwasseraufreinigung, ganz besonders bevorzugt in Kombination mit einem weiteren Flockungshilfsmittel, in der sogenannten Dualflockung, eingesetzt werden.

[0036] Desweiteren bevorzugt können die erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen als Verdickungsmittel eingesetzt werden, oder als Zusatz zu Pflanzenschutzmitteln, mit anderen biologisch wirksamen Stoffen oder Erosionsschutzmitteln.

Prüfmethode

[0037] Die Ermittlung der Toxizität gegenüber Mikroorganismen wurde entsprechend den OECD "Guidelines for Testing of Chemicals" durchgeführt.

[0038] Im einzelnen sind dies die OECD Richtlinie 201, "Alga, Growth Inhibition Test", und die OECD Richtlinie 202, "Daphnia sp., Acute Immobilisation Test and Reproduction Test" Part 1.

Beispiele

[0039] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

[0040] Dabei werden folgende Abkürzungen verwendet:

65 ABAH = 2,2'-Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid
AIBN = 2,2'-Azo-bis-2-methylpropionitril
AMPS = 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure
BO = 2-Butyl-octanol

BO = Ethylenoxid (1,2-Epoxiethan)
 IHD = Isobexadecan
 ITDA = Isotridecylalkohol
 ITS = Isotridecylstearat
 ÖFSBOE = Ölfettsäurebutyloctylester
 RÖFSME = Rübölfettsäuremethylester

5

Vergleichsbeispiel 1

[0041] Zunächst wird eine wäßrige Monomerenlösung aus folgenden Komponenten hergestellt:

10

457,0 g Wasser
 84 g AMPS, Natriumsalz, 50%ige Lösung
 220 g Acrylamid, 50%ige Lösung
 320 g Acrylsäure
 320 g Natronlauge, 50%ige Lösung
 3,0 g Ameisensäure, 85%ig
 1,0 ml Versenex® 80
 0,5 g ABAH

15

20

[0042] Danach werden 30 g Hypermer® 1083 in 180 g RÖFSME und 300 g Isotridecylstearat gelöst und die wäßrige Monomerenlösung unter Rühren zugefügt. Nach Ausbildung der Emulsion wird diese mit einem schnellaufenden Haushaltsmixer homogenisiert und durch Ausblasen mit Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit. Die Polymerisation wird bei 20°C durch Zugabe von 2 ml einer 0,2%igen tert.-Butylhydroperoxidlösung und 2,4 ml Schwefeldioxidgas gestartet, wobei der Ansatz durch die entstehende Polymerisationswärme bis auf etwa 100°C aufgewärmt wird. Nach dem Abkühlen werden 80 g Isotridecylalkohol-6-aethoxylat eingerührt.

25

[0043] Die Ergebnisse der Toxizitätstests gegenüber Daphnien- und Algen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiele 1 bis 12

30

Vergleichsbeispiele 2 und 3

[0044] In diesen Beispielen werden Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach den in der Tabelle 1 angegebenen Polymerisationsverfahren ("Fahrweise") hergestellt, wobei "i" isotherm und "a" adiabatisch bedeutet. Für die adiabatischen bzw. isothermen Polymerisationsverfahren werden die im folgenden beschriebenen Ansätze verwendet.

35

[0045] Allgemeiner Ansatz für die adiabatische Polymerisation (Fahrweise "a").

[0046] Zunächst wird eine wäßrige Monomerenlösung aus folgenden Komponenten hergestellt:

485,0 g Wasser
 78 g AMPS, Natriumsalz, 50%ige Lösung
 203,5 g Acrylamid, 50%ige Lösung
 297 g Acrylsäure
 297 g Natronlauge, 50%ige Lösung
 3,0 g Ameisensäure, 85%ig
 1,0 ml Versenex® 80
 0,5 g ABAH

40

45

[0047] Danach werden 30 g Hypermer® 1083 in 480 g organischer Phase gelöst und die wäßrige Monomerenlösung unter Rühren zugefügt. Nach Ausbildung der Emulsion wird diese mit einem schnellaufenden Haushaltsmixer homogenisiert und durch Ausblasen mit Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit. Die Polymerisation wird bei 20°C durch Zugabe von 2 ml einer 0,2%igen tert.-Butylhydroperoxidlösung und 2,4 ml Schwefeldioxidgas gestartet, wobei der Ansatz durch die entstehende Polymerisationswärme bis auf etwa 100°C aufgewärmt wird. Nach Erreichen der Spitzentemperatur wird die Polymerdispersion durch Vakuumdestillation bis auf etwa 40°C heruntergekühlt.

50

[0048] Im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele werden noch unter Vakuum 40 g Nachsatz (SO₂ in Bxxsol 100 oder Na₂SO₃-Lösung) zur Restmonomerenverringerng eingesaugt und nach dem endgültigen Abkühlen 4% Aktivator eingerührt.

55

Allgemeiner Ansatz für die isotherme Polymerisation (Fahrweise "i")

[0049] Zunächst wird eine wäßrige Monomerenlösung aus folgenden Komponenten hergestellt:

500,0 g Wasser
 72,0 g AMPS, Natriumsalz, 50%ige Lösung
 186,0 g Acrylamid, 50%ige Lösung
 272,0 g Acrylsäure
 211,0 g Natronlauge, 50%ige Lösung
 3,0 g Ameisensäure, 85%ig
 1,0 ml Versenex® 80
 0,5 g ABAH

60

65

[0050] Danach werden 40 g Hypermer® 1083 in 440 g organische Phase gelöst und die wäßrige Monomerenlösung unter Rühren zugefügt. Nach Ausbildung der Emulsion wird diese mit einem schnellaufenden Haushaltsmixer homogeni-

siert und auf 60°C aufgeheizt. Danach werden 0,3 g AIBN zugesetzt und Vakuum angelegt. Es wird solange Wasser abdestilliert, bis der Ansatz sauerstofffrei ist und die Polymerisation startet. Durch die Vakuumdestillation bleibt die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 60–65°C konstant. Nachdem etwa 90 ml Wasser destilliert wurden, schließt man die Verbindung zur Vakuumpumpe und belüftet die Apparatur solange mit Stickstoff, bis Normaldruck erreicht wird.

5 Durch die restliche Polymerisationswärme wird der Ansatz dann bis auf etwa 90°C aufgeheizt.

[0051] Nach Erreichen der Spitzentemperatur wird die Dispersion durch erneute Vakuumdestillation auf etwa 40°C heruntergekühlt.

[0052] Im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele werden noch unter Vakuum 40 g Nachsatz (SO₂ in Exxsol 100 oder Na₂SO₃-Lösung) zur Restmonomerenverringernug eingesaugt und nach dem endgültigen Abkühlen 4% Aktivator einge-
10 führt.

[0053] Die einzelnen Substanzen für die organische Phase, den Aktivator und den Nachsatz sowie die Ergebnisse der Toxizitätstests gegenüber Daphnien- und Algen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel	Fahrweise	Organische Phase	Aktivator	Nachsatz	Acrylsäure [ppm]	Daphnientoxizität	Algentoxizität
Vergleichsbeispiel 1	a	RÖFSME/ITS 3:5	ITDA-5EO	—	2.000	3,4	5,5
Vergleichsbeispiel 2	a	ITS	ITDA-5EO	—	1.700	1,5	4,4
Vergleichsbeispiel 3	i	RÖFSME/Shellisol D 40 18:7	ITDA-5EO	—	1.800	33	9,7
Beispiel 1	a	RÖFSME/ITS 3:5	ITDA-5EO	2% SO ₂ in Exxsol 100	160	2,1	74
Beispiel 2	a	RÖFSME/ITS 3:5	ITDA-5EO	2%ige Na ₂ SO ₃ -Lösung	260	1,5	62
Beispiel 3	a	RÖFSME/IHD 18:7	ITDA-5EO	2%ige Na ₂ SO ₃ -Lösung	340	<1	37
Beispiel 4	i	RÖFSME/Shellisol D 40 18:7	ITDA-5EO	5%ige Na ₂ SO ₃ -Lösung	110	29	66
Beispiel 5	a	RÖFSME/Shellisol D 40 5:1	ITDA-5EO	2%ige Na ₂ SO ₃ -Lösung	510	47	29
Beispiel 6	i	RÖFSME/Shellisol D 40 18:7	ITDA-5EO	2% SO ₂ in Exxsol 100	360	37	37
Beispiel 7	i	RÖFSME/Shellisol D 40 18:7	BO-5EO	2%ige Na ₂ SO ₃ -Lösung	510	64	80
Beispiel 8	i	ÖFSBOE/Shellisol D 40 18:7	ITDA-5EO	2%ige Na ₂ SO ₃ -Lösung	730	36	18

1. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen bestehend aus einer kontinuierlichen, mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Phase und darin fein verteilten, wasserlöslichen Polymerisaten und gegebenenfalls Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Restmonomerengehalt von kleiner 1.000 ppm, vorzugsweise kleiner 500 ppm und besonders bevorzugt kleiner 300 ppm aufweisen.
2. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus:
 - A) 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%, eines wasserlöslichen Polymerisates,
 - B) 20 bis 80 Gew.-% einer organischen Phase,
 - C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,
 - D) 100 bis 20.000 ppm eines Restmonomerenvernichters,
 - E) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Invertors, und einem
 - F) Rest auf 100 Gew.-% Wasser
 bestehen.
3. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase ein Fettsäureester, bevorzugt ein Ester von linearen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, mit einer Alkylkettenlänge von mehr als 11 Kohlenstoffatomen und von C₁-C₄-Alkoholen oder höheren, unverzweigten Alkoholen, oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Ester ist.
4. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Fettsäureester oder die Fettsäureester in Mischung mit einem Kohlenwasserstoff oder einem Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 200°C beträgt.
5. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat ein Polymer aus Acrylsäure und/oder mindestens einem Acrylsäurederivat ist.
6. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat ein Polymer mindestens eines Salzes von Acrylsäure und Acrylamid ist.
7. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat ein Polymer aus Acrylsäure und/oder einem Salz von Acrylsäure, Acrylamid und einem Salz von 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure ist.
8. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die größte Dimension der Polymerisateilchen weniger als 2 µm und bevorzugt weniger als 1 µm beträgt.
9. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen EC₅₀-Wert bestimmt nach der OECD Richtlinie 202 von mehr als 10 mg/l aufweisen.
10. Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen EC₅₀-Wert bestimmt nach der OECD Richtlinie 201 von mehr als 10 mg/l aufweisen.
11. Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Öl-Polymerdispersion nach den Ansprüchen 1 bis 10, vorzugsweise durch Umkehrphasen-Emulsionspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polymerisat nach der Polymerisation ein Restmonomerenvernichter zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Restmonomerenvernichter Substanzen aus der Gruppe der sauren und neutralen Salze der vom Schwefel abgeleiteten Säuren mit einer Oxidationszahl kleiner als VI, bevorzugt Natriumdithionit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit oder Natriumdisulfit, und/oder Substanzen mit einer Schwefelwasserstoffgruppe, vorzugsweise Natriumhydrogensulfid oder Verbindungen aus der Gruppe der Thiole, bevorzugt Merkaptioethanol, Dodecylmercaptan, Thiopropionsäure oder Salze der Thiopropionsäure oder Thiopropansulfonsäure oder Salze der Thiopropansulfonsäure, und/oder Substanzen aus der Gruppe der Amine, bevorzugt aus der Gruppe der Amine mit niedriger Flüchtigkeit, und/oder Substanzen aus der Gruppe, die aus Bunteisensalzen, Formamidsulfinsäure, Schwefeldioxid, wäßrigen und organischen Lösungen von Schwefeldioxid oder Thioharnstoff, bestehen, verwendet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß Restmonomerenvernichter in einer Menge von 100 bis 20.000 ppm, bevorzugt 200 bis 5.000 ppm und besonders bevorzugt 500 bis 3.000 ppm, bezogen auf die Dispersion, verwendet werden.
14. Verwendung der Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen, insbesondere bei der Wasser- und Prozeßwasseraufbereitung bzw. Abwasserreinigung, bei der Rohstoffgewinnung, vorzugsweise von Kohle, Aluminium und Erdöl oder als Hilfsmittel bei der Papierherstellung und in der Zuckerindustrie.
15. Verwendung der Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Verdickungsmittel.
16. Verwendung der Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Zusatz zu einem Pflanzenschutzmittel oder zusammen mit anderen biologisch wirksamen Stoffen.
17. Verwendung der Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Zusatz zu einem Erosionsschutzmittel.